



# **ICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”**

## **Tema 6**

### **Termodinámica de las disoluciones**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
--  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



- 6.1 Propiedades generales de las disoluciones
- 6.2 Disolución líquida ideal: Ley de Raoult
- 6.3 Propiedades de mezcla en disoluciones ideales
- 6.4 Disolución diluida ideal: Ley de Henry
- 6.5 Potencial químico en disoluciones reales

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
--  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

sistema monofásico constituido por más de un componente

- Sólida (aleación metálica)
- Líquida (NaCl en agua)
- Gaseosa (aire)

Componente en mucha mayor proporción: **disolvente**  
 Resto de componentes: **solutos**

Nombre (símbolo)	características
Molaridad (M)	moles de soluto por litro de disolución
Molalidad (m)	moles de soluto por kg de disolvente
Fraccción molar (x)	moles de soluto por número total de moles
Concentración másica	masa de soluto por litro de disolución
Porcentaje por ciento (%)	partes en 100 partes
Porcentaje volumen (% p/v ó % w/v)	masa de soluto(g) en 100 mL
Partes por millón (ppm)	partes en un millón de partes
Partes por mil millones (ppmm)	partes en mil millones de partes
Partes por billón (ppb)	partes en un billón de partes



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Líquida ideal: Ley de Raoult

Química Física: MODELO SENCILLO → CORRECCIONES

LEY DE DISOLUCIÓN IDEAL: Todos sus componentes cumplen la Ley para cualquier valor de las concentraciones

Ley de Raoult (basada en observaciones experimentales):  $P_i = P_i^0 x_i$

Presión de vapor del componente "i" en la disolución

Presión de vapor del componente puro

Fracción molar

Normalmente, la Ley de Raoult es sólo aproximada y se cumple tanto mejor

cuando la disolución está constituida por sustancias de características fisicoquímicas semejantes



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

líquida ideal: Ley de Raoult

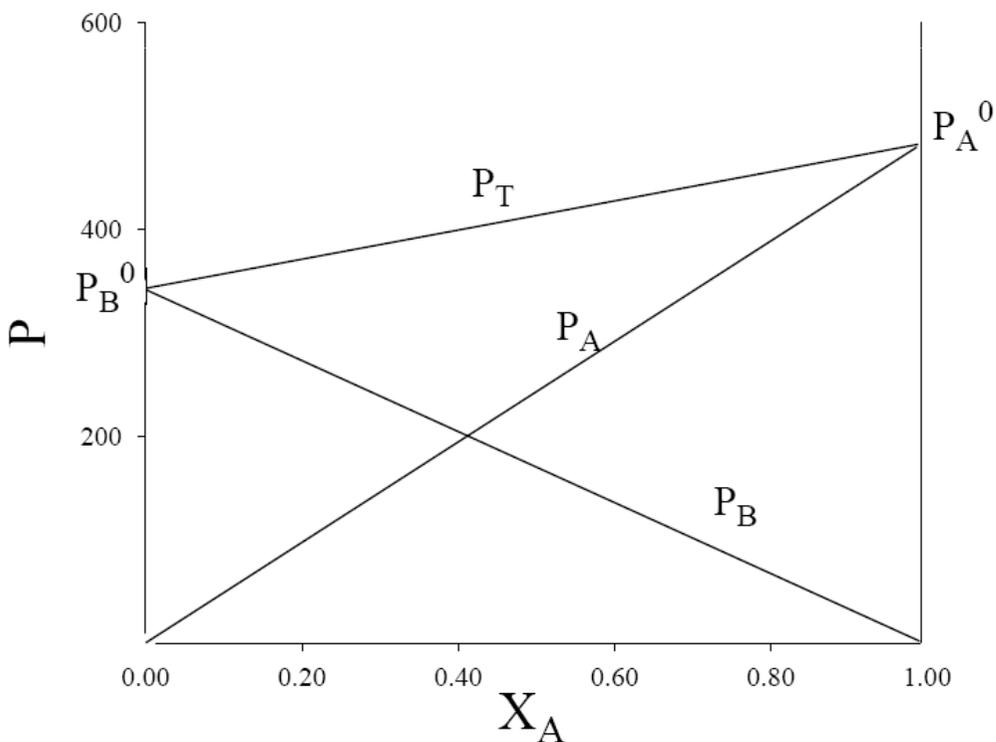


ón ideal de dos componentes, A y B, deben cumplir las ecuaciones:

PA = PA^0 xA      PB = PB^0 xB

e vapor total será: PT = PA + PB:

xA + PB^0 xB = PA^0 xA + PB^0 (1 - xA) = PB^0 + (PA^0 - PB^0) xA



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Químico de un componente de una disolución ideal

Disolución en equilibrio con su vapor:  $\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(l)}$

Por lo tanto la expresión del potencial químico para una mezcla de gases ideales:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

Si la disolución es ideal, podemos sustituir  $P_i$  por su valor según la Ley de Raoult:

$$\mu_i^{(l)} = \underbrace{\mu_i^0 + RT \ln P_i^0}_{f(P, T)} + RT \ln x_i$$

$\mu_i^* + RT \ln x_i$  donde  $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0$

Potencial químico cuando  $x_i = 1$ ; energía de Gibbs molar de la sustancia

en función de  $T$  y  $P$  de trabajo  $\rightarrow$  **Potencial químico en el estado de referencia, normal o estándar**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
--  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## Propiedades de mezcla en disoluciones ideales 6. Termodinámica de las disoluciones

→ Expresiones para las Propiedades Termodinámicas y compararlas con los hechos experimentales

de mezcla:  $\Delta V_M, \Delta G_M, \Delta S_M, \Delta H_M$

es:

Disolución:

$n_A, \mu_A$

$n_B, \mu_B$

$$G_i = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

$$G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$\Delta G^M = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

para varios componentes:

$$\Delta G^M = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

Las propiedades de mezcla se suelen expresar por mol; dividiendo por el número

de moles:

$$\Delta \bar{G}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i < 0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

## Entalpías de mezcla en disoluciones ideales 6. Termodinámica de las disoluciones

cuenta que:  $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$  y  $\Delta \bar{G}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i$

$T, n_i$

$$\Delta \bar{V}^M = \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial P} \right)_T = 0$$

$P, n_i$

$$\Delta \bar{S}^M = - \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta \bar{S}^M = -R \sum_i x_i \ln x_i > 0$$

$T \Delta \bar{S}^M$

$$\Delta \bar{H}^M = \Delta \bar{G}^M + T \Delta \bar{S}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i - RT \sum_i x_i \ln x_i = 0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



ideal:



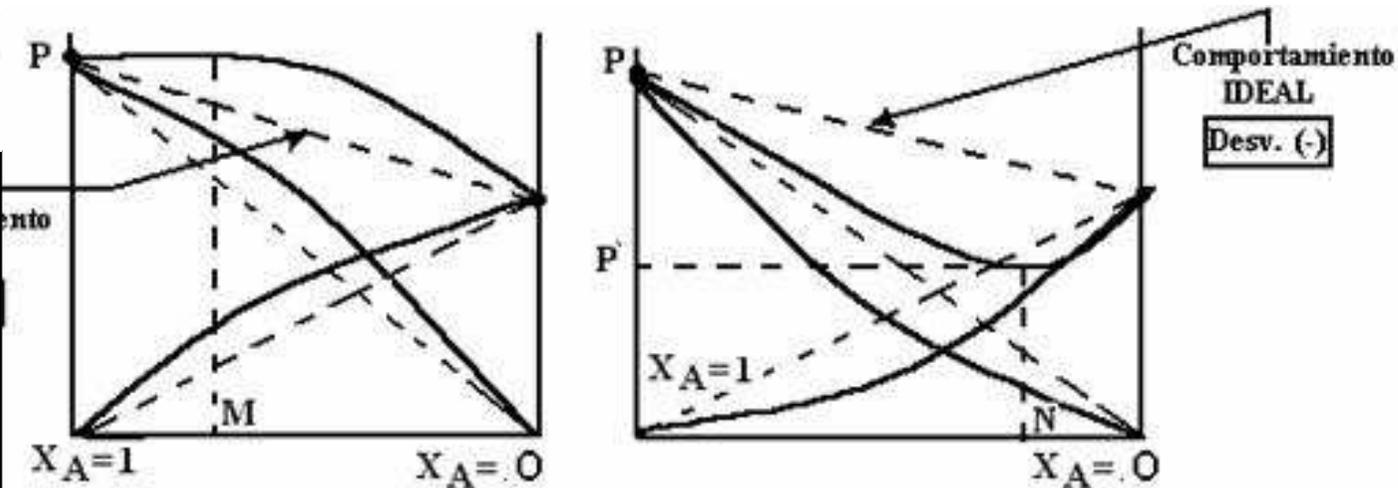
**Resultados en contradicción con los experimentales:**

- No siempre el proceso de mezclar varias sustancias para preparar una disolución es espontáneo
- En general  $\Delta \bar{V}^M$  no es cero
- En general  $\Delta \bar{H}^M$  no es cero

**NOTA:** deben introducirse algunas correcciones

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
--  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

s respecto a la ley de Raoult:

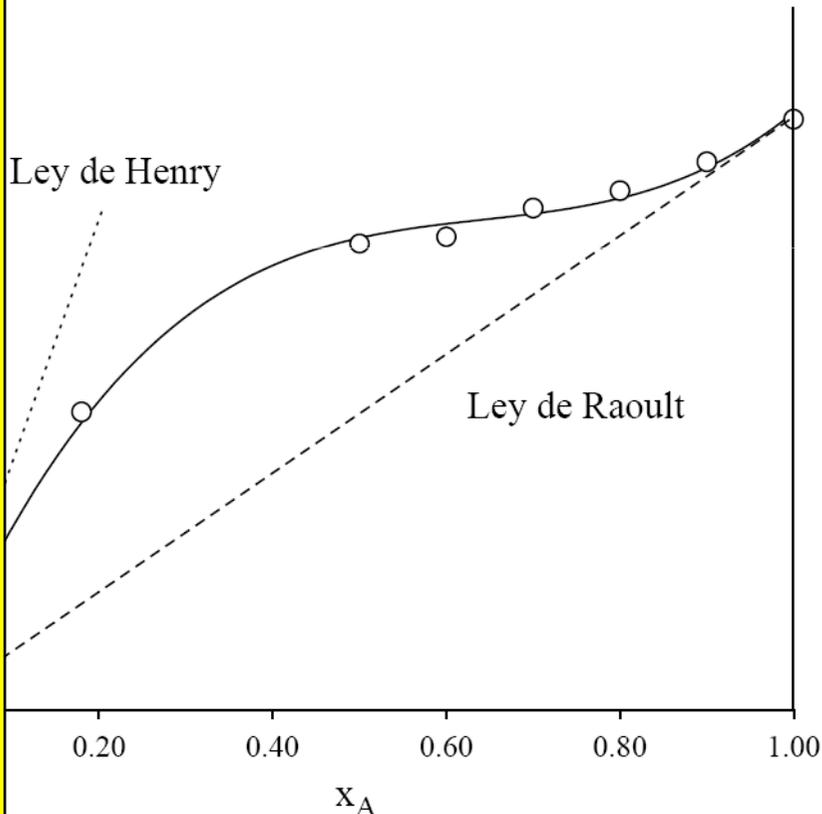


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

diluida ideal: Ley de Henry

cia indica:

- ▶ **Raoult** tiende a cumplirse cuando  $x_i \rightarrow 1$
- ▶ **Henry** se observa una relación aproximadamente lineal entre  $P_i$  y  $x_i$



Para valores de  $x_i \rightarrow 0$ :

$$P_A = K_{A,B}x_A$$

**Ley de Henry**

$$K_{A,B} = f(T, \text{naturaleza A y B})$$

La disolución en la que se cumple:

- a) el disolvente, la Ley de Raoult
- b) el soluto, la Ley de Henry

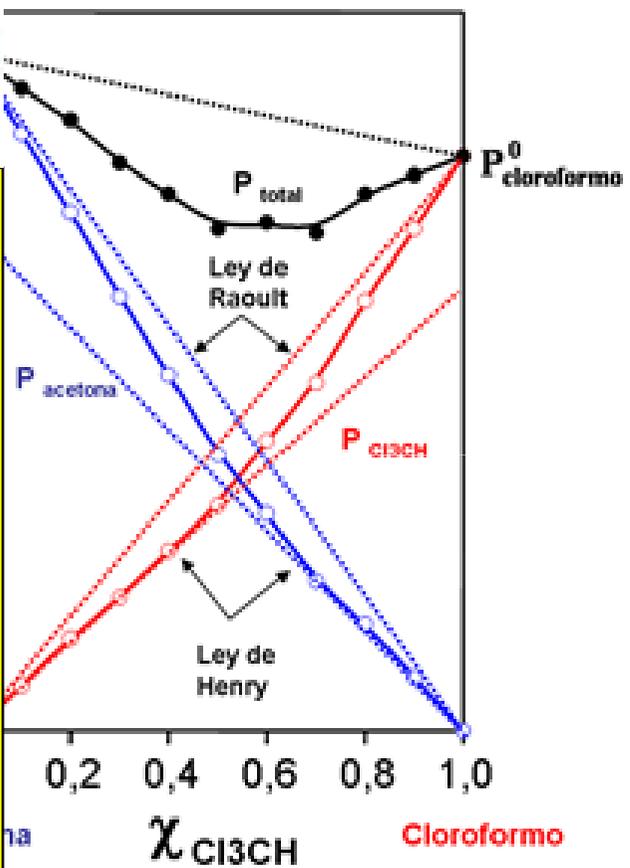
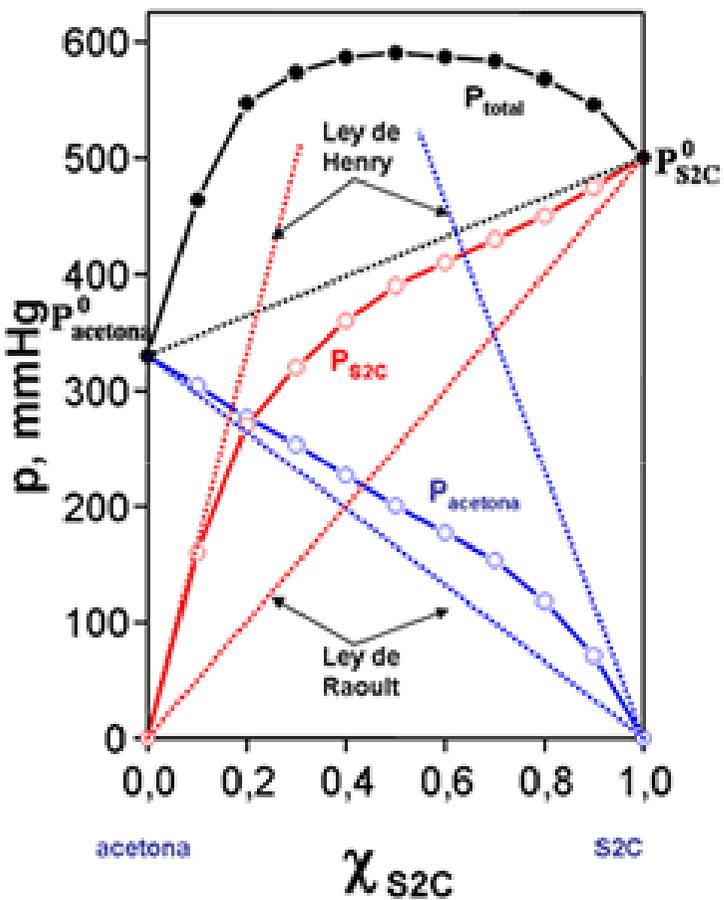
**Disolución diluida ideal**



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

## 6. Termodinámica de las disoluciones

diluida ideal: Ley de Henry



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



**CIÓN DEL MODELO**

ad: introducir el factor de corrección  $\gamma_i$  "coeficiente de actividad" en del potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

ad (composición); se determina experimentalmente

iferentes de **convenios**:

**ométrico**: Si queremos que siga siendo la sustancia pura:

$$\gamma_i \rightarrow 1, \text{ si } x_i \rightarrow 1$$

referencia no muy útil porque se suele trabajar con disoluciones

en las que :

- disolvente:  $x_i \rightarrow 1$
- soluto:  $x_i \rightarrow 0$

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---



, mejor trabajar con concentraciones que con actividades ( $\gamma_i \approx 1$ )

**simétrico**: los coeficientes de actividad deben cumplir

ENTE:  $\gamma_i \rightarrow 1,$  si  $x_i \rightarrow 1$

:  $\gamma_i \rightarrow 1,$  si  $x_i \rightarrow 0$

tá definido con el criterio:  $\gamma_i \rightarrow 1$  si  $x_i \rightarrow 1$

- estado de referencia: sustancia pura
- $\gamma_i$  = medida de la desviación con respecto a la Ley de Raoult

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 x_i} = \frac{P_i^{real}}{P_i^{Raoult}} \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ si } x_i \rightarrow 1)$$

tá definido con el criterio:  $\gamma_i \rightarrow 1$  si  $x_i \rightarrow 0$

- $\gamma_i$  = medida de la desviación con respecto a la Ley de Henry

$$\gamma_i = \frac{P_i}{K_{i,d} x_i} = \frac{P_i^{real}}{P_i^{Henry}} \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ si } x_i \rightarrow 0)$$

- El estado de referencia no es real sino ficticio: disolución hipotética de  $x_i = 1$  y que cumpliera la Ley de Henry

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



concentración se expresa como molaridad (M) o como molalidad (m):

$$\mu_i = \mu_i^{+(M)} + RT \ln \left( \gamma_i^{(M)} \frac{M_i}{M^0} \right) = \mu_i^{+(M)} + RT \ln a_i^{(M)}$$

$$\mu_i = \mu_i^{+(m)} + RT \ln \left( \gamma_i^{(m)} \frac{m_i}{m^0} \right) = \mu_i^{+(m)} + RT \ln a_i^{(m)}$$

donde  $M^0 = 1 \text{ M}$  y  $m^0 = 1 \text{ m}$

Entalpías de mezcla en disoluciones reales:

$$\Delta H^M = n_A \mu_A^* + n_A RT \ln(\gamma_A x_A) + n_B \mu_B^* + n_B RT \ln(\gamma_B x_B) - (n_A G_A + n_B G_B)$$

$$\Delta G^M = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i)$$

que puede ser necesariamente < 0 porque  $\gamma_i$  puede ser mayor que uno

de acuerdo con los resultados experimentales

$$\Delta G^M = f(T, P, \text{composición})$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70